ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

QUELQUES RÉFLEXIONS SUR LA COMPOSITION DE L'EAU ET SUR LE ROLE DE CE LIQUIDE DANS L'ÉLECTROLYSE

THÈSE

Présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie

Le Janvier 1870

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe,

Par MELCHIOR LOGÉ

NÉ A LUÇON (VENDÉE)

Interne des hôpitaux et hospices civils de Paris;
Membre de la Société d'émulation pour les sciences chimiques et pharmaceutiques.

PARIS
IMPRIMERIE DE A. PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

QUELQUES RÉFLEXIONS SUR LA COMPOSITION DE L'EAU ET SUR LE ROLE DE CE LIQUIDE DANS L'ÉLECTROLYSE

THÈSE



Présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie

Le Janvier 1870

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe,

Par MELCHIOR LOGÉ

NÉ A LUÇON (VENDÉE)

Interne des hôpitaux et hospices civils de Paris;
Membre de la Société d'émulation pour les sciences chimiques et pharmaceutiques.

PARIS
IMPRIMERIE DE A. PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MES PARENTS

A MES FRÈRES ET SŒURS

A M. LE DOCTEUR BOURGOIN

Professeur agrégé à l'École de pharmacie;

Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants malades.

A M. FERDINAND NOUHAUD

A M. A. LEBOSSE

A MON AMI

PAUL BRIVIN

A MES COLLÈGUES

des Enfants malades

A MES AMIS

PRÉPARATIONS

BELLADONE

I Poudre de racine de belladone.
II Extrait alcoolique de belladone.
III Huile de belladone.
IV Teinture éthérée de belladone.
V Atropine.

CUIVRE

I Bioxyde de cuivre.
II Sulfate de cuivre purifié.
III Sulfate de cuivre ammoniacal.
IV Pierre divine.
V Gomme double de potassium et de cuivre.

QUELQUES RÉFLEXIONS

SUR

LA COMPOSITION DE L'EAU

ET SUR LE ROLE DE CE LIQUIDE DANS L'ÉLECTROLYSE



C'est à M. le docteur Bourgoin, pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants malades et agrégé à l'École de pharmacie, que je dois en partie les renseignements précieux dont j'ai eu besoin pour entreprendre ce travail; ma thèse ne sera, pour ainsi dire, qu'un résumé des travaux et des expériences qu'il a faites depuis quelques mois, et publiés, soit dans sa thèse pour le doctorat ès sciences physiques, soit dans les comptes rendus de l'Académie des sciences.

Qu'il reçoive donc ici l'expression de ma vive reconnaissance.

DIVISION DU SUJET.

I. Idées générales des anciens sur l'eau.

II. Découverte de la composition de l'eau.

III. Analyse et synthèse de l'eau.

IV. Rôle de l'eau dans l'électrolyse.

V. Expériences. Conclusion.

I

IDÉES GÉNÉRALES DES ANCIENS SUR L'EAU.

L'eau, dans tous les temps, a fait la préoccupation des savants : ainsi nous voyons les peuples les plus anciens s'occuper de la nature, de la propriété et de la densité de l'eau; maïs la fable se mêle presque toujours à leurs récits, et pour n'en citer qu'un exemple, on peut lire, dans Pline, que certaines sources de Cilicie donnaient la mémoire, tandis que d'autres la faisaient perdre.

Selon eux, l'eau était le principe de toute chose.

Les plantes, les animaux, la terre elle-même n'étaient que de l'eau condensée.

Maïs voyons de plus près les idées des anciens sur la nature de l'eau.

On dit communément que les philosophes et les savants de l'antiquité admettaient quatre éléments : l'air, l'eau, la terre et le feu; mais on aurait une idée très-imparfaite de leur manière de voir sur ce point, si l'on s'en tenait à cet énoncé.

Pour les philosophes de l'école ancienne et en particulier pour Thalès (640 avant J.-C.) : « L'eau est le principe de tout; les plantes « et les animaux ne sont que de l'eau condensée, et c'est en eau « qu'ils se réduiront (1). »

Anaximène, qui vivait à la même époque, fait tout dériver de l'air; d'autres de l'air et de l'eau; et ces derniers sont bien près de la vérité, puisque les animaux et les végétaux sont formés surtout de C, d'H, d'O et d'Az, c'est-à-dire des éléments de l'air et de l'eau unis au carbone.

(1) Cité par Aristote, *Métaphys.*, I, c. III.

Pour Pythagore, il existe cinq éléments répondant aux formes des cinq solides géométriques. La terre était le cube; le feu, le tétraèdre; l'eau, l'icosaèdre; l'air, l'octaèdre, et l'éther, le dodécaèdre.

De son côté, Xénophane, fondateur de l'école éléatique et contemporain de Pythagore, admettait que le monde naturel avait pour principe la terre et l'eau.

Parmi tous ces systèmes, celui qui fut généralement adopté est celui d'Empédocle, qui admit les quatre éléments classiques : l'air, l'eau, la terre et le feu. Il faut entendre ces 4 mots dans le sens que nous donnons à nos éléments; c'est-à-dire que l'eau, la terre et le feu, tels que nous les connaissons, sont formés d'une infinité de particules très-petites, indivisibles, qui s'unissent en plusieurs proportions pour fournir tous les corps de la nature. Il admet, ce qui ne devait être prouvé que deux cents ans plus tard par Lavoisier, « qu'il n'y a « ni création ni destruction, ce qu'on appelle ainsi ne consistant que « dans des phénomènes d'agrégation, de composition et de « décomposition (1). » Aussi définit-il avec raison le monde physique : « la réunion de toutes les combinaisons produites par les « éléments simples. »

Pour Leucippe, contemporain d'Empédocle, l'air, l'eau, la terre et le feu ne sont que des éléments composés formés de particules insécables ou atomes, inégaux en forme et en grandeur, doués de mouvements divers. Ce sont ces idées qui, reprises de nos jours, constituent l'une des bases de la théorie atomique.

Le plus grand philosophe de l'antiquité, Aristote, admettait 5 éléments : deux opposés, la terre et le feu; deux intermédiaires, l'eau et l'air; un cinquième extrêmement mobile, l'éther d'où dérivait la chaleur.

Les idées qui précèdent ont été admises presque sans contestation jusqu'au moyen âge.

(1) Plutarque, *De plur. philosoph.*, I, ch. III.

L'un des plus célèbres alchimistes, Paracelse, est bien près de découvrir la nature de l'eau. En effet, ayant mis en contact de l'eau, de l'huile de vitriol (acide sulfurique) et un métal, il observe qu'il se dégage un air « pareil à un vent », et que cet air provient de l'eau dont il est un des éléments. Paracelse a donc eu l'hydrogène entre les mains; malheureusement il ne fait que signaler ce fait sans s'y arrêter davantage : le moment de la découverte de la composition de l'eau n'était pas encore venu, et les alchimistes, à l'exemple de Paracelse, se contentent d'admettre trois éléments : le mercure, le soufre et le sel.

Les précurseurs de la chimie pneumatique, secouant l'autorité des anciens, commencent à entrevoir la vérité. C'est ainsi que l'illustre Bayle professe que l'eau n'est pas un corps simple; mais les preuves qu'il en donne sont insuffisantes. La célèbre théorie du phlogistique de Sthall égarait alors les meilleurs esprits, et il faut arriver jusqu'à Lavoisier pour voir résoudre ce problème tant discuté (1).

II

DÉCOUVERTE DE LA COMPOSITION DE L'EAU.

En 1777, Macquer ayant présenté une soucoupe de porcelaine à la flamme de l'hydrogène qui brûlait tranquillement à l'orifice d'un flacon, observa qu'il s'y déposait des gouttelettes d'eau; mais il n'en tira aucune conclusion.

Dans la même année, Warltire fait brûler de l'hydrogène dans de l'air confiné sous une cloche de verre, et il remarque, quand la flamme s'éteint, que presque toute la cloche est remplie d'un nuage

(1) Voir Trouessart, Thèse pour le doctorat ès sciences (1850).

blanchâtre ; évidemment ce nuage est de la vapeur d'eau qui se condense.

Au commencement de 1781, le même physicien s'étant imaginé qu'une étincelle électrique ne pouvait traverser certains mélanges gazeux sans y déterminer quelques changements, fait l'expérience en opérant sur un mélange d'air et d'hydrogène renfermé dans un vase métallique et il remarque seulement qu'il y a perte de poids. Aussitôt Cavendich répète les expériences de Warltire et ne trouve aucun changement dans le poids ; mais dans toutes les expériences, il constate la formation d'humidité : c'est ainsi qu'il prépare 135 grains d'eau qu'il considère comme étant le résultat de la condensation d'air inflammable. Il recommence ses expériences non pas avec l'air, mais avec le gaz tiré du précipité perse (oxyde de mercure), c'est-à-dire avec de l'oxygène, et il obtient encore de l'eau : d'où il conclut que, si les deux airs étaient bien purs et pris en proportions convenables, ils se condenseraient entièrement et ne laisseraient aucun oxyde.

Dominé encore à cette époque par les idées du phlogistique, au lieu de voir dans ces faits la preuve que l'eau est un composé d'air vital (oxygène) et d'air inflammable (hydrogène), il en tire la conséquence « que l'air déphlogistiqué est seulement de l'eau privée de « son phlogistique et que l'air inflammable est de l'eau phlogisti- « quée. »

Ainsi, pour lui, l'air vital ou l'air déphlogistiqué (oxygène) est une substance simple, tandis que l'air inflammable (hydrogène) et l'eau sont des substances composées.

Le 26 avril 1783, Watt, informé par Priestley que le poids de l'eau qui se dépose sur les parois du vase au moment de la détonation de l'oxygène et de l'hydrogène, est la somme du poids de ces deux gaz, lui écrit une lettre où il est dit qu'il se croit autorisé à conclure de cette expérience « que l'eau est composée d'air déphlogistiqué (oxy- « gène) et de phlogistique (hydrogène) privés d'une partie de leur « chaleur élémentaire ; que l'air pur ou déphlogistiqué est composé

« d'eau privée de son phlogistique et unie à la chaleur élémentaire « et à la lumière; que cette lumière y est contenue à l'état latent, « non sensible au thermomètre et à nos sens, et si la lumière est seu- « lement une modification de la chaleur, l'air pur ou déphlogistiqué « est composé d'eau privée de son phlogistique et unie à la chaleur « élémentaire (1). »

Cette lettre fut communiquée à plusieurs membres de la Société royale de Londres; mais elle ne fut publiée qu'un an après, juste le jour où Lavoisier présentait à l'Académie un flacon contenant 19 grammes d'eau qu'il avait obtenue en faisant brûler un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

Depuis longtemps cet illustre savant avait fait des expériences sur l'eau. Pendant cent jours, il avait distillé à la même température, et avec tous les soins possibles, de l'eau ordinaire pour savoir s'il pourrait la convertir en *terre* : et cette conversion était pour lui de la plus haute importance; mais il n'obtint aucun résultat. Plus tard, en faisant différentes expériences, il voit à chaque instant la décomposition et la formation d'eau troubler les phénomènes qu'il observe; il note sans comprendre, car, persuadé que rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature, il espérait en avoir plus tard l'explication. Et en effet, Laplace lui ayant communiqué certaines idées et certaines expériences, il mit dans une cloche de verre, sur du mercure, de l'eau et de la limaille de fer. Au bout d'un certain temps, le fer s'est converti en acide noir, et l'eau perdant ainsi une partie de son oxygène, son hydrogène se dégageait. D'après M. Dumas, c'est là le premier fait relatif à la décomposition de l'eau; cependant il n'était pas encore satisfait de son expérience : aussi sachant que la chaleur augmente les actions chimiques, il résolut de faire une autre expérience et voici comment : dans un tube de fer rougi il fit passer un courant de vapeur d'eau et cette opération, dont les détails sont ici inutiles, faite

(1) Voir Malacussi.

avec toute l'habileté dont ce grand homme était capable, est devenue à jamais mémorable ; car elle fut en même temps une analyse et une synthèse. Le lendemain, Meusnier et lui pouvaient présenter leur flacon rempli d'eau et déclarer devant l'Académie « que l'eau n'est « certainement pas une substance simple, mais un corps composé de « 100 volumes d'air vital (oxygène) et 191 volumes d'air inflamma- « ble (hydrogène). »

Cette expérience leva tous les doutes et cette découverte changea la face de la chimie.

L'expérience de Lavoisier avait été si bien faite, que la formule de la composition de l'eau ne devait presque pas être modifiée ; cependant comme les chiffres ne correspondent pas à ceux d'aujourd'hui, je vais donner les différentes méthodes qui ont servi à établir sa véritable composition.

III

SYNTHÈSE. — ANALYSE.

Quand on emprisonne la flamme de l'hydrogène dans une cloche de verre, on voit que les parois de la cloche se couvrent d'une rosée; si l'expérience dure quelque temps, des gouttelettes ruissellent, et c'est un moyen d'avoir de l'eau pure. Si le gaz hydrogène est sec avant de s'enflammer, on ne peut attribuer la formation de l'eau qu'à sa combustion; d'où la conséquence que l'hydrogène en brûlant, c'est-à-dire en se combinant avec l'oxygène, donne naissance à de l'eau. Cette expérience montre seulement les éléments de l'eau, mais n'apprend rien sur leurs proportions.

Pour acquérir cette notion, on introduit, dans un eudiomètre bien sec et rempli de mercure, un volume d'hydrogène et un volume égal d'oxygène : on bouche l'eudiomètre avec un bouchon à soupape, et on touche la monture en fer de l'appareil avec le plateau de l'élec-

trophore. L'étincelle qui jaillit du plateau passe dans l'intérieur de l'eudiomètre et enflamme le mélange gazeux dont les 3/4 disparaissent pour devenir de l'eau. Comme le gaz qui reste est de l'oxygène pur, on conclut que l'eau est composée d'un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène.

Je viens de dire qu'en combinant deux volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène, on obtient de l'eau. En décomposant l'eau, on doit donc obtenir les deux mêmes gaz et dans les mêmes proportions. On pourrait, comme Lavoisier, faire passer de l'eau sur dn fer incandescent, ou bien mettre du zinc avec de l'acide sulfurique étendu. Dans les deux cas, l'eau serait décomposée et l'oxygène fixé sur le métal; de sorte que, en pesant exactement l'hydrogène recueilli et en tenant compte de l'augmentation de poids du métal, on verrait que la somme correspondrait au poids de la quantité d'eau décomposée; mais que de difficultés à vaincre ! Il est un moyen plus simple de contrôler la synthèse de l'eau, il ne s'agit que de répéter l'expérience que firent pour la première fois, en 1800, Carlisle et Nicholson.

Si l'on met sur le passage d'un courant électrique une certaine quantité d'eau rendue, comme on l'a dit jusqu'ici, bonne conductrice au moyen de l'acide sulfurique, elle se décompose en ses deux éléments (je reviendrai plus loin sur cette décomposition, je ne fais en ce moment que rapporter l'expérience décrite dans les auteurs classiques). En effet, la pile, par ses deux électrodes, communique à deux tubes contenant de l'eau acidulée; le gaz qui se dégage dans le tube communiquant avec l'électrode positif est de l'oxygène; tandis que le gaz observé dans l'autre est de l'hydrogène; puis comme le volume qu'occupe l'oxygène est moitié moindre, il s'ensuit donc tout naturellement que l'eau se décompose en deux volumes d'hydrogène et en un volume d'oxygène. Ces proportions étant les mêmes que celles sur lesquelles on a opéré pour composer l'eau, il en résulte que l'analyse semble ici confirmer la synthèse et que la vérita-

ble composition de l'eau paraît établie expérimentalement d'une manière incontestable.

Il est facile d'arriver maintenant à la connaissance de la composition centésimale par la connaissance de la densité respective des gaz composants.

Toutefois la détermination précise et définitive de la composition de l'eau n'a été faite qu'en 1843 par Dumas ; je vais en donner une idée, à cause de l'importance de son résultat. Berzelius et Dulong avaient déjà employé la même méthode ; mais Dumas prit des précautions plus rigoureuses, fit 19 expériences consécutives et diminua les causes d'erreur en formant une plus grande quantité d'eau (945^{gr},441 d'eau).

La méthode est fondée sur ce fait qu'en faisant passer de l'hydrogène sur de l'oxyde de cuivre chaud, l'oxygène de l'oxyde quitte le métal pour se combiner avec l'hydrogène et former ainsi de l'eau.

La diminution du poids de l'oxyde de cuivre représente l'oxygène, la différence entre ce poids et celui de l'eau obtenue représente l'hydrogène. Par la connaissance des poids respectifs des gaz composants, on parvient à fixer la composition du produit de leur combinaison, c'est-à-dire de l'eau.

L'appareil dont s'est servi Dumas est formé de deux parties : la première comprend la source d'hydrogène et tous les réactifs qui doivent enlever successivement les impuretés et la vapeur d'eau qui accompagnent ce gaz préparé avec le zinc et l'acide sulfurique. La seconde partie comprend l'oxyde de cuivre qui doit être réduit, le récipient qui doit recevoir l'eau qui se forme à la suite de cette réduction ; les réactifs propres à arrêter la vapeur d'eau que le courant d'hydrogène entraînerait inévitablement, une forte lampe à alcool qui servira à chauffer l'oxyde de cuivre et enfin un appareil d'écoulement destiné, une fois l'expérience terminée, à balayer l'intérieur de la seconde partie et à y remplacer l'hydrogène par de l'air.

C'est ainsi que Dumas est parvenu à montrer que 100 parties d'eau renferment :

Hydrogène.	11,112
Oxygène.	88,888
	100,000

D'après les expériences que je viens d'énumérer, l'établissement de la formule chimique de l'eau sera donc facile à établir.

Si l'on adopte l'hydrogène pour unité, on l'établira par la proportion suivante :

$$11,112 : 88,888 :: 1 : 8$$

mais 8 étant l'équivalent de l'oxygène, la formule chimique de l'eau sera représentée par un équivalent H et un équivalent O : et de même que pour les poids, l'équivalent d'un composé étant égal à la somme des équivalents de ses éléments, le nombre 9 sera le nombre proportionnel ou l'équivalent de l'eau :.

$$\begin{array}{r} H = 1 \\ O = 8 \\ \hline 9 \end{array}$$

Si dans ces calculs on avait pris pour unité l'oxygène, la formule restant la même, le nombre proportionnel serait devenu 112,5.

Au lieu de HO, on rencontre souvent dans les ouvrages la formule de l'eau représentée de la manière suivante : H^2O. C'est la plus rationnelle et elle exprime la composition de l'eau considérée par rapport au volume des éléments constituants, ce qui ne change rien à la composition considérée par rapport aux équivalents des mêmes éléments. Cette formule indique seulement que l'équivalent de l'hydrogène est égal à 2 volumes. En effet, si l'on compare le rapport de

deux densités au rapport de deux équivalents, on trouve que la densité de l'hydrogène correspond à 1/2 équivalent :

$$\frac{1{,}1056 \text{ D de l'oxygène}}{0{,}0633 \text{ D de l'hydrogène}} = \frac{8 \text{ équivalent de l'oxygène.}}{0{,}5 \text{ demi-équivalent d'hydrogène.}}$$

Mais le rapport de deux équivalents constitutifs de l'eau est $= \frac{8}{1}$.
Donc si l'équivalent de l'oxygène

$$= 1 \text{ volume,}$$

l'équivalent de l'hydrogène

$$= 2 \text{ volumes.}$$

Du reste, Gay-Lussac et Regnault ont démontré qu'un litre de vapeur d'eau pèse précisément ce que pèserait un litre d'hydrogène et un demi-litre d'oxygène : en effet, la densité de la vapeur d'eau est égale à 0,622, ce qui correspond à la somme d'une densité entière d'hydrogène et d'une demi-densité d'oxygène :

$\frac{1}{2}$ D de l'oxygène	=	0,5528
1 D de l'hydrogène	=	0,0693
		0,6221 = D vapeur d'eau.

Ces résultats prouvent clairement que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, en se combinant entre eux, se condensent pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

Le rapport entre les gaz qui concourent à la formation de l'eau est :: 1 : 2, et le rapport entre le volume de la vapeur d'eau et les volumes primitifs de ses éléments est :: 2 : 3.

Voilà la composition de l'eau établie par des expériences d'analyses et de synthèses auxquelles on ne peut rien ajouter en fait de précision et d'exactitude ; cependant l'analyse de Carlisle et de Ni-

cholson ne paraît pas suffisamment démontrée, et tout en admettant la conclusion, je n'en admets pas du tout le principe.

La discussion de ce principe : L'eau pure est-elle décomposée par le courant électrique ? formera l'objet de la quatrième partie de mon travail.

IV

ROLE DE L'EAU DANS L'ÉLECTROLYSE.

Lorsque Carlisle et Nicholson firent leur expérience sur la décomposition de l'eau, beaucoup de personnes accueillirent avec défiance ce fait capital; car en même temps que l'oxygène et l'hydrogène apparaissaient, on voyait se produire au pôle positif un acide et une base au pôle négatif. La nature de cette base et de cet acide variait, du reste, suivant l'espèce des vases employés.

De là une confusion inexprimable. On trouvait, dans ce fait, matière aux opinions les plus étranges.

Cruikshanck regardait l'acide formé pendant la décomposition électro-chimique de l'eau comme de l'acide azotique, et la base comme de l'ammoniaque. Desormes opiniait pour l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque; mais, d'un autre côté, certains chimistes affirmaient que, sous l'influence de l'électricité, l'eau peut se convertir en une base et un acide. D'autres regardaient l'oxygène et l'hydrogène comme de l'eau en combinaison avec de l'électricité. Brugnatelli allait jusqu'à prétendre que le fluide électrique pouvait lui-même se changer en un corps matériel; il admettait la formation d'un acide électrique. D'autres enfin (Monge, par exemple), pour expliquer l'apparition des deux gaz sur deux points de liquide éloignés l'un de l'autre, admettaient la formation d'une eau hydrogénée à un pôle et d'une eau oxygénée à l'autre.

Davy, voyant cette divergence d'opinion, étudia avec soin toutes

les expériences faites avant lui et résolut d'arriver à un résultat certain; mais malheureusement pour la science, il était persuadé d'avance que l'eau pouvait être décomposée par le courant. C'est donc avec cette idée préconçue, qu'il entreprit la série des tentatives que je vais résumer en quelques lignes.

La formation spontanée d'un acide et d'un alcali pendant la décomposition électro-chimique de l'eau, fut le premier problème dont Davy se proposa la solution.

Les piles dont il fit usage étaient composées : l'une de cent cinquante couples cuivre, zinc de $0^m,12$ de côté; l'autre de cent couples cuivre, zinc de $0^m,16$ de côté. Le liquide excitateur était une solution saturée de sulfate d'alumine.

La disposition de l'expérience consistait à faire arriver le courant par un fil d'or ou de platine dans une capsule remplie d'eau distillée et communiquant, au moyen d'une mèche d'amiante, avec une deuxième capsule également pleine d'eau et dans laquelle plongeait le fil d'or ou de platine en contact avec le pôle négatif de la pile.

Il démontra que l'eau distillée, qui était sensiblement pure pour les réactifs chimiques ordinaires, contenait pourtant des sels dont la base était transportée par le courant au pôle négatif et l'acide au pôle positif de la pile.

Il constata que la capsule dans laquelle plongeait le fil positif, était elle-même rongée par l'action du courant, bien qu'elle fût composée des substances les moins solubles; c'est-à-dire de cristal, d'agate, de marbre, de sulfate de chaux et que les sels contenus dans les substances de ces divers récipients étaient décomposés par la pile et leurs éléments transportés à leur pôle respectif.

Dès ses premières expériences, il avait reconnu que l'acide qu'il obtenait constamment n'était autre chose que de l'acide chlorhydrique, et la base toujours de la soude. S'apercevant alors que le verre se trouvait légèrement corrodé au point de contact des fils conducteurs, il n'hésita pas à attribuer l'origine de l'acide chlorhydrique et

celle de la soude à la présence d'une petite quantité de sel marin qui devait se trouver contenu dans le verre (1).

Davy employa alors pour récipient des vases d'agate; mais il obtint encore une petite quantité de soude et d'acide chlorhydrique; toutefois ces corps diminuaient à mesure que l'on faisait de nouvelles expériences dans les mêmes vases. Aux vases d'agate il substitua de petites capsules d'or. L'emploi de ces capsules d'or, réunies par des filaments d'amiante, ne lui donna pas tout de suite les résultats qu'il espérait, car il obtint encore de la soude et de l'acide azotique. Il soupçonna alors la pureté de son eau distillée; en effet, il trouva un peu d'azotate de soude.

Il distilla de nouveau avec de grandes précautions et son eau ne lui donna pas d'alcali fixe; cependant le papier de tournesol rougi se trouvait encore légèrement influencé par la liqueur qui, portée à l'ébullition, perdait ses propriétés alcalines. D'un autre côté, au pôle positif de la pile, on recueillait encore de l'acide azotique, et alors même que l'ammoniaque ne continuait pas à se produire, la quantité d'acide devenait à ce pôle de plus en plus considérable. Davy attribua à l'air ce phénomène.

Aussi plongeant les fils d'or de la pile dans de petites capsules d'or pur, remplissant lui-même ces capsules d'eau, qu'il avait lui-même distillée dans des vases d'argent et purgée par l'ébullition de toute trace d'air et les plaçant sous la cloche d'une machine pneumatique, il reconnut qu'il ne se dégageait au pôle positif que de l'oxygène et au pôle négatif que de l'hydrogène.

Cette expérience faite, comme on le voit avec toutes les précautions possibles, n'offre pourtant pas toutes les garanties nécessaires.

La machine pneumatique ne fait pas complétement le vide, les réactifs chimiques sont impuissants souvent à déceler de petites traces d'acide ou d'alcali; et, on le verra plus loin, très-peu d'alcali,

(1) *Annales scientifiques* de Louis Figuier, p. 664.

des quantités très-petites d'un sel quelconque, suffisent pour déterminer la décomposition d'un grand volume d'eau, puisque le sel ou l'acide décomposé par le courant permet à l'action électrolytique de se continuer.

J'ai tenu à faire connaître cette expérience de Davy, parce qu'elle eut un grand retentissement et qu'elle fut l'origine de la théorie électro-chimique, et ce n'est que depuis quelques années qu'on commence à en secouer l'autorité.

Maintenant encore, beaucoup d'auteurs enseignent que l'eau pure peut être décomposée par la pile; mais cependant, en voyant quelques parcelles d'alcali hâter la décomposition, ils émettent quelques doutes. Ainsi lisons plutôt Pouillet dans son *Traité de physique* :

« L'eau pure ne peut être décomposée que par de fortes batteries; « comme on reconnaît d'ailleurs que la présence d'une proportion « infiniment faible d'un acide, d'un alcali ou d'un sel, rend l'eau « beaucoup plus facilement décomposable par le même appareil, on « est porté à conclure que la décomposition très-lente, que l'on « observe dans l'eau la plus pure, dépend peut-être ou *de l'air*, ou « de *quelques autres parcelles étrangères* qu'elle tient en dissolution. « Il n'y a, dans l'état actuel de la science, ajoute-t-il, aucun intérêt « sérieux à savoir si l'eau pure est ou n'est pas décomposable par le « courant (1). »

Son doute est évident et ce qu'il était tenté d'admettre par le raisonnement, M. le Dr Bourgoin l'a résolu par des expériences que j'indiquerai tout à l'heure et après lesquelles le doute n'est plus guère possible.

Du reste, les expériences de M. Becquerel sur l'eau oxygénée prouvent encore ce que j'avance.

Il a constaté que l'hydrogène se combine en partie avec l'oxygène de l'eau oxygénée pour reproduire de l'eau, et, d'après le volume de

(1) Pouillet, *Phys. expérim.*, liv. III, chap. VII, p. 655.

l'oxygène de l'électrode positif, il lui a paru que le voltamètre de l'eau oxygénée donnait deux équivalents d'oxygène pour un seul équivalent du voltamètre-type.

Pour ce qui est de l'intérêt scientifique de cette question, elle est de la plus haute importance : en effet, si l'eau n'est pas décomposée par le courant, si le corps qu'elle tient en dissolution subit seul la décomposition, on conçoit facilement qu'en précisant cette dernière, il soit possible de déterminer le groupement moléculaire qui a été détruit par le courant.

Ce que je vais dire sur ce sujet résulte des travaux de M. Bourgoin; c'est lui-même qui m'a communiqué ses expériences.

Dans le rôle que joue l'eau dans l'électrolyse, les phénomènes sont plus complexes qu'on ne le dit communément; car l'acide et l'alcali sont seuls décomposés, et dans ces phénomènes électrolytiques, l'eau ne paraît jouer d'autre rôle que celui de dissolvant ou de corps hydratant.

Voilà, du reste, quelques expériences faites par M. Bourgoin : je m'en suis rendu compte et elles précisent bien le rôle de l'eau.

V

EXPÉRIENCES. — CONCLUSION.

Eau alcaline.

L'appareil le plus commode pour faire ces expériences est celui dont l'auteur s'est servi lui-même; il se compose d'un tube gradué, portant à sa partie inférieure une petite ouverture de 2 à 3 dixièmes de millimètre de diamètre, fermé à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc, à travers lequel on fait passer un petit tube à dégagement presque capillaire, une tige de platine qui se termine par une large lame de platine formant l'un des électrodes. Cet appa-

reil se place dans un autre tube plus large dont la capacité est telle, qu'en versant dans le tube intérieur ainsi que dans l'espace annulaire 20^{cc} de liquide, par exemple, le niveau extérieur s'élève de 15 millimètres au-dessus du niveau intérieur.

Le deuxième électrode plongeant dans l'espace annulaire, si l'on met le fil qui lui correspond en communication avec le pôle positif d'une pile, le courant passera du tube intérieur au liquide extérieur, par la petite ouverture de communication placée à la partie inférieure de l'appareil.

Il est évident maintenant que si l'on fait dégager le gaz intérieur sous une pression de 15 millimètres, les liquides contenus dans chaque compartiment seront égaux.

On voit, de plus, que la séparation des deux pôles est rigoureuse et que tout mélange est rendu impossible; l'altération des liquides n'ayant lieu que près des électrodes qui peuvent être maintenus à une distance de 15 à 20 centimètres.

Ceci bien établi, voici le résumé d'une expérience faite à l'aide d'une dissolution de potasse caustique :

On note la quantité d'oxygène dégagé, et à la fin de l'expérience, on voit qu'il y a eu concentration d'alcali au pôle négatif;

Que cette quantité répond à un chiffre bien précis; que d'une autre part, on peut reconnaître le poids de l'oxygène dégagé au pôle positif; et il résultera de l'expérience que l'oxygène dégagé ne vient que de la potasse.

L'eau n'a pas subi l'action du courant, le phénomène doit donc s'exprimer ainsi qu'il suit :

$$KHo^2 = \underbrace{(KH)}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{o^2}_{\text{Pôle P.}}$$

L'hydrogène du résidu KH se dégage au pôle négatif, tandis que le potassium réagit sur l'eau à la manière ordinaire

$$K + H^2o^2 = KHo^2 + H.$$

Ainsi s'explique facilement l'accumulation de l'alcali au pôle négatif.

Du reste, pour justifier cette dernière équation directement, on peut recommencer l'expérience, en recueillant le gaz qui se dégage au pôle négatif, et on verra que l'hydrogène tire son origine de deux sources: de celui qui est contenu dans la potasse et de celui qui provient de l'action du potassium sur l'eau. Il est même préférable de recueillir l'hydrogène, tant parce que le volume gazeux obtenu dans le même temps est plus considérable, que parce qu'on n'a pas à craindre la production de phénomènes secondaires.

Bien que l'eau ne soit pas décomposée par le courant, il est facile de voir comment une très-petite quantité d'alcali suffit pour provoquer la décomposition d'une quantité d'eau indéfinie, dès que les deux électrodes ne sont pas rigoureusement séparés, puisque l'alcali se régénère à mesure qu'il est décomposé par le courant.

EAU ACIDULÉE OU ADDITIONNÉE D'UN SEL.

1° *Acide sulfurique.*

Quand on soumet de l'eau contenant 1/10 ou 1/100 d'acide sulfurique, l'acide, disent la plupart des auteurs, n'est jamais décomposé, mais il y a décomposition de l'eau, puisqu'on peut recueillir un volume d'oxygène au pôle positif et deux volumes d'hydrogène au pôle négatif. Cette dernière phrase est vraie en ce qui concerne le fait: on recueille bien les volumes indiqués; mais le fait le plus caractéristique et qui permet d'expliquer le sens suivant lequel la décomposition s'effectue, c'est la concentration de l'acide au pôle positif.

En effet, si on prend une quantité d'eau aiguisée d'acide sulfurique, si on recueille soigneusement le gaz du pôle négatif, en tenant compte de la température et de la fusion, on verra que la quantité d'hydrogène contenu dans l'acide électrolysé ($so^3 3Ho$), est rigoureuse-

ment égale au tiers du poids du gaz recueilli au pôle négatif; d'où il suit que c'est le groupement so^3 3Ho qui a subi l'action du courant.

$$so^3\ 3Ho = \underbrace{(so^3 + o^3}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{H3}_{\text{Pôle N.}}$$

Les éléments rendus libres au pôle positif reproduisent l'acide primitif, tandis que l'oxygène se dégage :

$$(so^3 + o^3) + 3Ho = so^3 3Ho + o^3.$$

Les résultats restent les mêmes que ceux qui précèdent, quand on opère sur une solution contenant seulement cent équivalents d'eau, et l'action du courant se porte sur l'hydrate (so^3 3Ho) : il semble même que ce groupement persiste au sein de la solution aqueuse.

Mais, lorsqu'on opère sur des solutions concentrées, on obtient des résultats différents, comme on peut s'en convaincre, du reste, en faisant l'expérience. Les divisions électrolysées et les volumes d'hydrogène qu'on obtient sont, par suite, tels, qu'on est conduit naturellement à penser, avec M. le Dr Bourgoin, que les deux hydrates $so^3$2Ho, so^3 3Ho, subsistent au sein de la dissolution précédente et subissent simultanément l'action du courant.

Ces résultats, obtenus et consignés avec beaucoup de détails dans la thèse de M. le Dr Bourgoin, intitulée : *Nouvelles recherches électrolytiques,* conduisent à une conséquence pratique dont il est facile de saisir toute l'importance. En effet, si la loi précédente se généralise, c'est-à-dire si ce sont les hydrates définis des acides et des alcalis qui subissent toujours l'action du courant, on conçoit que la méthode précédente puisse fournir un nouveau moyen, non-seulement de déterminer les hydrates, mais encore de reconnaître ceux qui subsistent au sein des dissolutions aqueuses, et même, dans certains cas, de fixerles proportions relatives de chacun d'eux. Du reste, l'électrolyse de l'acide azotique justifie ces prévisions.

2° *Acide azotique.*

L'eau, quand elle est acidulée avec l'acide azotique, donne des résultats très-précis, mais à la condition toutefois de recueillir l'oxygène.

Comme dans le cas précédent, il y a concentration de l'acide au pôle positif.

En effet, après avoir fait l'expérience, on trouve que la quantité d'oxygène obtenue est précisément celle contenue dans l'acide azotique ($AzO^5 4Ho$).

L'eau acidulée par l'acide azotique se décompose, en effet, d'après l'équation suivante :

$$Azo^5 4Ho = \underbrace{(Azo^5 + o^4)}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{H^4}_{\text{Pôle N.}}$$

au pôle positif,

$$(Azo^5 + o^4) + 2H^2o^2 = Azo^5 4Ho + o^4.$$

L'eau pure n'est pas décomposée ; l'hydrate $Azo^5 4Ho$ s'électrolyse seul et semble subsister au sein de la solution aqueuse.

Cette électrolyse est accompagnée de réactions secondaires dues à l'action de l'hydrogène sur l'acide azotique; en effet, pendant tout le temps de l'expérience, l'oxygène se dégage régulièrement au pôle positif; au pôle négatif, on obtient bien de l'hydrogène tout d'abord, mais le dégagement gazeux diminue rapidement, cesse bientôt d'une façon complète, et à ce moment, le compartiment négatif est rempli de vapeurs nitreuses; puis le dégagement gazeux apparaît de nouveau, augmente graduellement, et l'on recueille alors, à la place de l'hydrogène, un mélange de deutoxyde d'azote, de protoxyde d'azote et d'azote, et même on obtient de l'ammoniaque qui sert en partie à saturer l'acide, ce qui fait qu'on trouve de l'azotate d'ammoniaque

Comme on le voit, ces complications ne portent que sur le compartiment négatif; aussi peut-on facilement définir l'action du courant, et en tenant compte, comme je l'ai dit plus haut, de la concentration de l'acide au pôle positif et en recueillant l'oxygène, on trouve que le groupement moléculaire qui subit l'action du courant est $Azo^5 2H^{22}$ (o1).

3° *Sulfate de potasse.*

L'eau, avec les sels, se comporte exactement de la même manière; c'est-à-dire n'est jamais décomposée directement par le courant.

Ainsi une solution de sulfate de potasse se décompose d'après l'équation suivante :

$$so^3Ko = \underbrace{(so^3 + o)}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{K}_{\text{Pôle N.}}$$

Il se présente, il est vrai, dans cette expérience, une complication spéciale. Au début, le sulfate seul est décomposé; bientôt, par suite de cette décomposition même, la chaîne électrolytique s'établit en partie aux dépens de l'acide et de l'alcali mis en liberté. Seulement cette action secondaire, qui est d'autant plus faible que l'on se rapproche davantage du début de l'expérience, devient négligeable si l'on se borne à recueillir une petite quantité de gaz (2).

Remarquons en passant que le gaz obtenu provient exclusivement du sel; cette expérience démontre donc bien que l'eau n'a pris aucune part à la réaction.

4° *Sulfate de soude.*

La même expérience faite sur le sulfate de soude a démontré que

(1) Voir, pour plus de détails : *Nouvelles recherches électrolytiques,* thèse de l'École de pharmacie, 1868.

(2) *Comptes rendus*, 1869, p. 889.

ce sel, même en solution sursaturée, se comporte exactement comme le sulfate de potasse; de sorte qu'on pourrait tirer une conséquence de ce fait et dire que les hydrates de sulfate de soude ne prennent naissance qu'au moment même de la cristallisation (1).

En effet, c'est une question qui n'est pas encore résolue que celle de savoir à quel état existe ce sel en solution. Chacun connaît les particularités bizarres de ce sel en ce qui concerne sa solubilité. A partir de 0° jusqu'à 33°, sa solubilité croît avec la température, ensuite elle décroît, bien que la température continue à augmenter, et il paraît prouvé que le sel qui se dissout régulièrement de 0° à 32°, n'est pas de la même nature que celui qui se dissout ultérieurement; car tout le sulfate de soude qu'une solution abandonne entre 33° et 100° est anhydre, tandis que celui qui cristallise entre 33° et 0°, est hydraté; et d'après Lœwel (2), selon certaines circonstances qu'il a étudiées avec soin, les hydrates de sulfate de soude sont de différentes sortes et leur degré d'hydratation varie entre 7 équivalents et 10 équivalents d'eau; de sorte que l'on admet généralement avec lui que la solution sursaturée renferme 7 équivalents d'eau; mais cette interprétation a été récemment combattue par M. Lecoq de Boisbaudran, qui admet que le sel peut se trouver simultanément sous divers états d'hydration et même à l'état anhydre.

L'expérience de M. le docteur Bourgoin, rapportée plus haut, établit que c'est le groupement $NaO\ SO^3$ qui est détruit par le courant. Point de doute sur ce point; il est probable dès lors que c'est le même groupement qui subsiste au sein de la dissolution, et s'il en est ainsi, le phénomène de la sursaturation reste inexpliqué et exige de nouvelles recherches.

Nous avons voulu ici rapporter ce qui a été dit sur ce sujet sans chercher à trancher la question dans un sens ou dans l'autre.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXIX, n° 16, p. 891.
(2) *Annales phys. et chim.*, 3e série, t. XXIX et XXXVII.

Quoi qu'il en soit, pour revenir à notre sujet, on voit, d'après ce qui précède, que l'eau acidulée ou saline n'est pas décomposée par le courant, l'acide ou le sel subissant seul la décomposition. Ajoutons, pour ne pas nous étendre davantage sur cette question, qu'en remplaçant l'acide ou le sel par un alcali, on arrive exactement au même résultat.

Une autre preuve que l'eau n'est pas susceptible d'une décomposition directe, se déduit d'une expérience faite par M. A. Baudrimont. Ce savant a vu que de l'eau additionnée d'eau oxygénée donne exactement 2 volumes d'hydrogène et 2 volumes d'oxygène; mais l'auteur n'a pas généralisé ce fait et son observation est passée presque inaperçue.



CONCLUSION.

On peut résumer de la manière suivante les faits qui ont été développés dans cette thèse :

1° L'eau a été généralement considérée par les anciens comme un élément.

2° Sa nature a été démontrée par Lavoisier, et sa composition exacte a été déterminée à la suite des expériences de Gay-Lussac et de Dumas.

3° L'eau n'est pas un électrolyte, c'est-à-dire n'est pas décomposée directement par le courant, comme on l'a admis pendant longtemps à la suite des expériences de Carlisle et Nicholson, les expériences de M. le docteur Bourgoin démontrant que c'est un milieu très-mobile, au sein duquel s'effectuent les réactions électrolytiques.

Bon à imprimer.
Le Directeur,
BUSSY.



Vu bon à imprimer.
Le vice-recteur de l'Académie de Paris,
MOURIER.

Paris. — Typographie PILLET fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.